

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019701

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-169266
Filing date: 07 June 2004 (07.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 7 日
Date of Application:

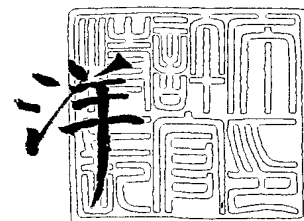
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 6 9 2 6 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 6 9 2 6 6]

出 願 人 新日本理化株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 9 3 9

【書類名】 特許願
【整理番号】 4282004JP
【提出日】 平成16年 6月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内
 【氏名】 仁賀 助宏
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地 新日本理化株式会社内
 【氏名】 石川 雅英
【特許出願人】
 【識別番号】 000191250
 【氏名又は名称】 新日本理化株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076510
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小原 健志
 【電話番号】 06-6203-0941
 【連絡先】 担当
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9704722

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



[式中、 R^1 は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を示し、3個の R^2 は、同一又は相異なって、シクロヘキシル基を示すか又は1個の炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示す。]

で表される少なくとも1種のアミド化合物の繊維状粒子により形成された網目構造を含む溶融ポリオレフィン系樹脂組成物を、該網目構造を構成する繊維状粒子が溶解又は溶融しない温度条件で、成形することを特徴とするポリオレフィン系樹脂成形体の製造法。

【請求項 2】

(a) 一般式 (1) で表される少なくとも1種のアミド化合物を溶融ポリオレフィン系樹脂に溶解して溶融混合物を得る工程、

(b) 該溶融混合物を、降温時の貯蔵弾性率の転移温度以下に冷却して、一般式 (1) で表される少なくとも1種のアミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物を得る工程、及び

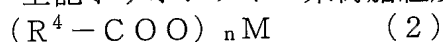
(c) 該ポリオレフィン系樹脂組成物を、ポリオレフィン系樹脂の溶融温度以上であって、且つ、昇温時の貯蔵弾性率の転移温度以下の樹脂温度で成形する工程を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の製造法。

【請求項 3】

上記ポリオレフィン系樹脂組成物が、ペレットの形態にある請求項 2 に記載の製造法。

【請求項 4】

上記ポリオレフィン系樹脂組成物が、更に、一般式 (2)



[式中、 R^4 は、分子内に1個以上の水酸基を有していてもよい炭素数8~32の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 n は、1又は2の整数を表し、 n が2の場合、2個の R^4 は同一又は相異なっている。Mは1価又は2価の金属を表す。]

で表される少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有する請求項 1~3 の何れかに記載の製造法。

【請求項 5】

上記ポリオレフィン系樹脂組成物が、更に、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ペントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム及び硫化モリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種のフィラーを含有する請求項 1~4 の何れかに記載の製造法。

【請求項 6】

上記繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物を、射出工程又は押し出し工程を含む成形方法により成形する請求項 1~5 の何れかに記載の製造法。

【請求項 7】

前記射出工程又は押し出し工程を含む成形方法が、射出成形、押し出し成形、射出ブロー

ー成形、射出押出ブロー成形、射出圧縮成形、押し出しブロー成形、押し出しサーモフォーム成形又は溶融紡糸である請求項 6 に記載の製造法。

【請求項 8】

上記ポリオレフィン系樹脂が、プロピレンホモポリマー及びプロピレンコポリマーから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 7 の何れかに記載の製造法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂成形体の製造法により得られ、広角 X 線回折により求められる (0 4 0) 反射強度と (1 1 0) 反射強度との比で表される配向度が 2 以上であるポリオレフィン系樹脂成形体。

【請求項 10】

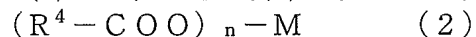
(a) 一般式 (1)

【化 2】



〔式中、 R^1 は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を示し、3 個の R^2 は、同一又は相異なって、シクロヘキシル基であるか又は 1 個の炭素数 1 ～ 4 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示す。〕で表される少なくとも 1 種のアミド化合物、又は、

(b) 上記一般式(1)で表される少なくとも 1 種のアミド化合物及び一般式 (2)



〔式中、 R^4 は、分子内に 1 個以上の水酸基を有していてもよい炭素数 8 ～ 32 の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 n は、1 又は 2 の整数を表し、 $n = 2$ の場合、2 個の R^4 は同一又は相異なってもよい。 M は 1 価又は 2 価の金属を表す。〕

で表される少なくとも 1 種の脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有し、

広角 X 線回折により求められる (0 4 0) 反射強度と (1 1 0) 反射強度との比で表される配向度が 2 以上であるポリオレフィン系樹脂成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリオレフィン系樹脂成形体の製造法、及び該製造法により得られる成形体

【技術分野】

【0001】

本発明は、結晶性ポリオレフィン系樹脂成形体の製造法に関し、より具体的には、剛性が向上した成形体の製造法、及び該製造法により得られるポリオレフィン系樹脂成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン系樹脂は、一般に安価であり、軽量性、耐薬品性、耐酸性、耐熱性などの特徴を生かして自動車部品、電気・電子部品などの工業材料および各種の包装材料として広く用いられている。近年、包装材料は環境問題から包装分野での高機能化或いは低コスト競争に伴い、ポリオレフィン系材料に対する特性向上が要求されており、その中でも剛性の改善が強く求められている。

【0003】

ポリオレフィン系樹脂の剛性を改善する方法として、ポリプロピレン系樹脂に特定のアミド化合物を含有させる方法が提案されている（特許文献1及び特許文献2）。これらのアミド化合物は、ポリプロピレン樹脂に対して、結晶性及び剛性の付与効果があり、それらのアミド化合物を含有していないポリプロピレン樹脂と比較して剛性が向上している。

【0004】

しかしながら、上記方法では、近年の剛性の改善要望を必ずしも満足できるものではなく、より剛性を高める方法の開発が切望されている。

【特許文献1】特許第3401868号公報

【特許文献2】特開平7-242610号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、結晶性ポリオレフィン系樹脂成形体の製造法に関し、より具体的には、剛性が向上した成形体の製造法、及び該製造法により得られるポリオレフィン系樹脂成形体に関する。

【0006】

換言すると、本発明は、高い剛性を有するポリオレフィン系樹脂成形体を得るための製造法（成形法）、及び該成形方法により剛性が向上した樹脂成形体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、次の知見を得た。

【0008】

(1) 特定のアミド化合物が溶解型の核剤である。

【0009】

(2) ポリオレフィン系樹脂中に該アミド化合物を溶解させて得られる熔融ポリオレフィン系樹脂組成物の貯蔵弾性率の温度変化を測定すると、昇温時及び降温時のいずれの曲線においても転移点があり、該貯蔵弾性率の温度変化曲線の微分曲線が極値を示す。

【0010】

(3) 上記(2)の知見から、特定の温度範囲において、熔融ポリオレフィン系樹脂中に上記アミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造が存在する。

【0011】

(4) 昇温時の貯蔵弾性率が転移する温度以下の温度で成形を行うことにより、得られる成形体の剛性が顕著に向上する。

【0012】

本発明は、かかる知見に基づき、更に検討を重ねて完成されたものであり、次のポリオレフィン系樹脂成形体の製造法及び成形体の発明を提供する。

【0013】

項1 一般式(1)

【0014】

【化1】



[式中、 R^1 は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を示し、3個の R^2 は、同一又は相異なっており、シクロヘキシル基を示すか又は1個の炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示す。]

で表される少なくとも1種のアミド化合物の繊維状粒子により形成された網目構造を含む溶融ポリオレフィン系樹脂組成物を、該網目構造を構成する繊維状粒子が溶解又は溶融しない温度条件で、成形することを特徴とするポリオレフィン系樹脂成形体の製造法。

【0015】

項2 (a) 一般式(1)で表される少なくとも1種のアミド化合物を溶融ポリオレフィン系樹脂に溶解して溶融混合物を得る工程、

(b) 該溶融混合物を、降温時の貯蔵弾性率の転移温度以下に冷却して、一般式(1)で表される少なくとも1種のアミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物を得る工程、及び

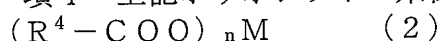
(c) 該ポリオレフィン系樹脂組成物を、ポリオレフィン系樹脂の溶融温度以上であって、且つ、昇温時の貯蔵弾性率の転移温度以下の樹脂温度で成形する工程を備えていることを特徴とする項1に記載の製造法。

【0016】

項3 上記ポリオレフィン系樹脂組成物が、ペレットの形態にある項2に記載の製造法。

【0017】

項4 上記ポリオレフィン系樹脂組成物が、更に、一般式(2)



[式中、 R^4 は、分子内に1個以上の水酸基を有していてもよい炭素数8~32の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 n は、1又は2の整数を表し、 n が2の場合、2個の R^4 は同一又は相異なっているいてもよい。 M は1価又は2価の金属を表す。]

で表される少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有する項1~3の何れかに記載の製造法。

【0018】

項5 上記ポリオレフィン系樹脂組成物が、更に、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム及び硫化モリブデンからなる群より選ばれる少なくとも1種のフィラーを含有する項1~4の何れかに記載の製造法。

【0019】

項6 上記繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物を、射出工程又は押し出し工程を含む成形方法により成形する項1~5の何れかに記載の製

造法。

【0020】

項7 前記射出工程又は押し出し工程を含む成形方法が、射出成形、押し出し成形、射出ブロー成形、射出押出ブロー成形、射出圧縮成形、押し出しブロー成形、押し出しサーモフォーム成形又は溶融紡糸である項6に記載の製造法。

【0021】

項8 上記ポリオレフィン系樹脂が、プロピレンホモポリマー及びプロピレンコポリマーから選ばれる少なくとも1種である項1～7の何れかに記載の製造法。

【0022】

項9 項1～8のいずれかに記載のポリオレフィン系樹脂成形体の製造法により得られ、広角X線回折により求められる(040)反射強度と(110)反射強度との比で表される配向度が2以上であるポリオレフィン系樹脂成形体。

【0023】

項10 (a) 一般式(1)

【0024】

【化2】



[式中、 R^1 は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を示し、3個の R^2 は、同一又は相異なって、シクロヘキシル基を示すか又は1個の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示す。]で表される少なくとも1種のアミド化合物、又は、

(b) 上記一般式(1)で表される少なくとも1種のアミド化合物及び一般式(2)

【0025】

$(R^4 - \text{COO})_n - M \quad (2)$

[式中、 R^4 は、分子内に1個以上の水酸基を有していてもよい炭素数8～32の飽和若しくは不飽和の脂肪族モノカルボン酸からカルボキシル基を除いて得られる残基を表す。 n は、1又は2の整数を表し、 $n=2$ の場合、2個の R^4 は同一又は相異なっている。Mは1価又は2価の金属を表す。]

で表される少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有し、

広角X線回折により求められる(040)反射強度と(110)反射強度との比で表される配向度が2以上であるポリオレフィン系樹脂成形体。

【発明の効果】

【0026】

本発明の製造法により、ポリオレフィン系樹脂成形体の曲げ弾性率(剛性)を顕著に高めることができる。より具体的には、本発明の製造法によれば、現在剛性を向上させる核剤として市販されている剛性核剤で達成される剛性に比べて、同等又はより高い剛性を有する成形体を製造できる。

【0027】

このように、本発明製造法により得られるポリオレフィン系樹脂成形体は高い剛性を有するため、当該成形体の厚さを薄くしても十分な剛性を有し、これにより、成形体の軽量化を達成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

一般式(1)で表されるアミド化合物

本発明で使用するアミド化合物は、下記一般式(1)で表され、これらアミド化合物は1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

【0029】
【化3】



[式中、 R^1 は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を示し、3個の R^2 は、同一又は相異なって、シクロヘキシル基を示すか又は1個の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示す。]

前記一般式(1)における R^2 としては、シクロアルキル基であるか又は1個の炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示し、好ましくはシクロヘキシル基又はメチルシクロヘキシル基を、より好ましくはメチルシクロヘキシル基を示す。また、炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基(好ましくはメチル基)の置換位置は2位が好ましい。

【0030】

上記一般式(1)で表されるアミド化合物としては、次の化合物を例示できる。

- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-エチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-エチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-エチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-プロピルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-iso-プロピルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-n-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-iso-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-sec-ブチルシクロヘキシルアミド)、
- 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)

)、
 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)
)、
 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-tert-ブチルシクロヘキシルアミド)
)、
 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸シクロヘキシルジ (2-メチルシクロヘキシル) アミド、
 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸ジシクロヘキシル (2-メチルシクロヘキシル) アミド等。

【0031】

これらは、夫々1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

【0032】

上記のアミド化合物の中でも、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド)、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) が好ましく、更に、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド) がより好ましい。これらは、夫々1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

【0033】

本発明のポリオレフィン系樹脂用造核剤として使用する一般式 (1) で表されるアミド化合物の中でも、 R^2 が炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基 (特にメチル基) で置換されたシクロヘキシル基であるアミド化合物、特に、該アルキル基がシクロヘキシル基の2位に置換しているアミド化合物、又は該アミド化合物の2種以上の混合物であって、該アミド化合物を構成するアルキルシクロヘキシルアミン残基 (特に、2-アルキルシクロヘキシルアミン残基) の立体異性構造におけるトランス体の総和とシス体の総和の比率 (トランス体の総和/シス体の総和) が50/50~100/0の範囲にある化合物が好ましい。

【0034】

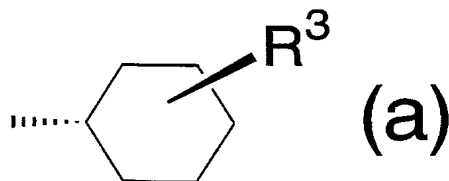
上記アミド化合物中のトランス体の総和とシス体の総和の比率は、後述の実施例の項に記載のように、FT-IR法を用いてそれぞれの立体異性体のN-H伸縮振動に由来するピーク吸光度比により容易に求められる。

【0035】

本明細書において、一般式 (1) で表されるアミド化合物を構成するアルキルシクロヘキシルアミン残基 (特に2-アルキルシクロヘキシルアミン残基) の立体異性構造におけるトランス体とは、アルキルシクロヘキシル部分 (特に2-アルキルシクロヘキシル部分) が、一般式 (a)

【0036】

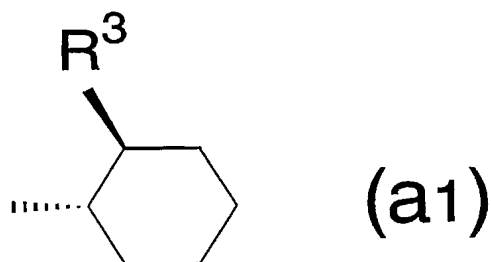
【化4】



(式中、 R^3 は、炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基 (特にメチル基) を示す。) で表されるもの、特に一般式 (a1)

【0037】

【化5】



(式中、 R^3 は一般式(a)におけると同じ。)で表されるものを指す。

【0038】

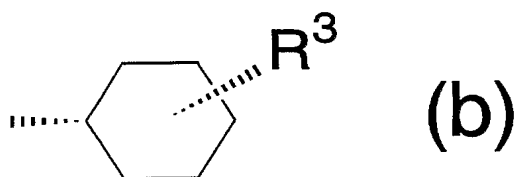
本明細書において、上記一般式(a)又は(a1)で示される構造は、トランス構造のアルキルシクロヘキシルアミンからアミノ基を除いて得られる基であるので、「トランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基」という。

【0039】

また、一般式(1)で表されるアミド化合物を構成するアルキルシクロヘキシルアミン残基(特に2-アルキルシクロヘキシルアミン残基)の立体異性構造におけるシス体とは、そのアルキルシクロヘキシル部分が、一般式(b)

【0040】

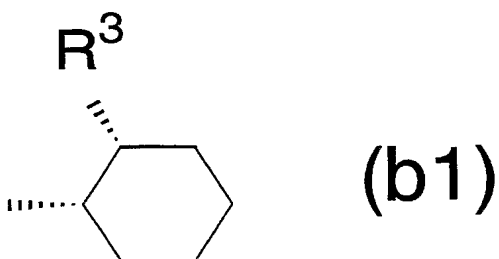
【化6】



(式中、 R^3 は一般式(a)におけると同じ。)で表されるもの、特に一般式(b1)

【0041】

【化7】



(式中、 R^3 は一般式(a)におけると同じ。)で表されるものを指す。

【0042】

本明細書において、上記一般式(b)又は(b1)で示される構造は、シス構造のアルキルシクロヘキシルアミンからアミノ基を除いて得られる基であるので、「シス-アルキルシクロヘキシルアミン残基」という。

【0043】

換言すると、上記好ましいアミド化合物は、下記一般式(1X)

【0044】

【化 8】



[式中、 R^1 は前記に同じであり、3個の R^{2x} 基は、同一又は相異なって、前記一般式(a)で表されるトランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基、又は、一般式(b)で表されるシス-アルキルシクロヘキシルアミン残基を表す。]

で表されるアミド化合物又は該アミド化合物の少なくとも2種の混合物であって、

下記数式(E)で求められる上記一般式(a)で表されるトランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基の含量(Ctrans)が50～100%であることを特徴とする化合物又は混合物である。

【0045】

$$\text{Ctrans} (\%) = [\text{Atrans} / (\text{Atrans} + \text{Acis})] \times 100 \quad (\text{E})$$

[式中、

Atransは、上記一般式(a)で表されるトランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基のFT-IR法で測定されるN-H伸縮振動吸収帯の吸光度を示し、

Acisは、上記一般式(b)で表されるシス-アルキルシクロヘキシルアミン残基のFT-IR法で測定されるN-H伸縮振動吸収帯の吸光度を示す。]

【0046】

<好ましいアミド化合物>

本発明に係るアミド化合物の中でも、FT-IR法により測定したトランス構造部分の含量(即ち、前記数式(E)で求められる上記式(a)で表されるトランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基の含量(Ctrans))が50%以上であるのが好ましい。

【0047】

なかでも、FT-IR法により測定したトランス構造部分の含量、即ち、前記数式(E)で求められる上記式(a)で表されるトランス-2-アルキルシクロヘキシルアミン残基の含量(Ctrans)が50～100%、特に65～100%であるのが好ましい。

【0048】

本発明に係るアミド化合物の結晶形態は、本発明の効果が得られる限り特に限定されず、六方晶、単斜晶、立方晶等の任意の結晶形態が使用できる。これらの結晶も公知であるか又は公知の方法に従い製造できる。

【0049】

本発明に係るアミド化合物は、若干不純物を含むものであってもよい。該アミド化合物の純度が90重量%以上、好ましくは95重量%以上、特に好ましくは97重量%以上が推奨される。不純物としては、反応中間体又は未反応体由来のモノアミドジカルボン酸若しくはそのエステル、ジアミドモノカルボン酸若しくはそのエステルなどが挙げられる。

【0050】

本発明に係るアミド化合物の粒径は、本発明の効果が得られる限り特に限定されないが、熔融樹脂に対する溶解速度又は分散性の点からできる限り粒径が小さいものが好ましい。通常、レーザー回折光散乱法で測定した最大粒径が200 μm 以下、好ましくは100 μm 以下、さらに好ましくは50 μm 、特に好ましくは10 μm 以下である。

【0051】

最大粒子径を上記範囲内に製造する方法としては、公知の慣用装置を用いて微粉碎し、これを分級する方法等が挙げられる。具体的には、流動層式カウンタージェットミル100AFG(商品名、ホソカワミクロン(株)製)、超音速ジェットミルPJM-200(商品名、日本ニューマチック(株)製)等を用いて微粉碎又は分級する方法が例示される。

【0052】

顆粒状、タブレット、ペレットなどの造粒物とする場合、任意の形状、粒径を選択することができる。このような造粒物の場合には、任意の形状、粒径を選択することができる。これらは、公知の造粒機、粉碎機・解砕機、分級機などを用いて製造することができる。

【0053】

造粒機としては、乾式又は湿式押出造粒機、混合攪拌造粒機、タブレットマシン、乾式圧縮ロール造粒機、球形整粒機が、粉碎機・解砕機としては、ピンミル、ジェットミル、パルペライザー、カッターミル、ハンマーミル、プレーナークラッシャー、ニブラーが、分級機としては、振動篩分機、風力分級機などが例示される。

【0054】

該造粒物とする場合、後述の脂肪族モノカルボン酸金属塩、フィラー又はポリオレフィン用改質剤等が配合されていることが、上記アミド化合物のポリオレフィン樹脂への溶解速度又は分散性の観点から推奨される。

【0055】

一般式(1)で表されるアミド化合物の製造方法

本発明に係るアミド化合物は、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸成分と、下記一般式(3)で表される少なくとも1種の脂環式モノアミン成分を、従来公知の方法、例えば特開平7-242610号に記載の方法に従ってアミド化することにより製造できる。

【0056】

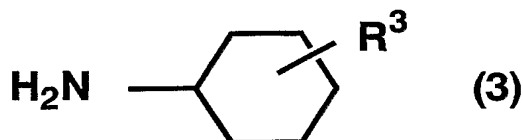
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸成分としては、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、その酸塩化物、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸と炭素数1~4の低級アルコールとのエステル等の誘導体を用いることができ、その製造方法には特に限定はなく、何れの方法で製造されたものであってもよい。

【0057】

脂環式モノアミン成分は一般式(3)

【0058】

【化9】



[式中、R³は水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。]で表され、これらは夫々1種又は2種以上を適宜組み合わせ使用できる。

【0059】

前記一般式(3)におけるR³は、水素原子又は炭素数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基、好ましくは水素原子又はメチル基、より好ましくはメチル基である。また、置換基位置は2位が好ましい。

【0060】

上記一般式(3)で表されるアミンとしては、具体的には、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、2-n-プロピルシクロヘキシルアミン、2-iso-プロピルシクロヘキシルアミン、2-n-ブチルシクロヘキシルアミン、2-iso-ブチルシクロヘキシルアミン、2-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、3-エチルシクロヘキシルアミン、3-n-プロピルシクロヘキシルアミン、3-iso-プロピルシクロヘキシルアミン、3-n-ブチルシクロヘキシルアミン、3-iso-ブチルシクロヘキシルアミン、3-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、3-tert-ブチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、4-エチルシクロヘキシルアミン、4-n-プロピルシクロヘキシルアミン、4-iso-プロピルシクロヘキシルアミン、4-n-ブチルシクロヘキシルアミン、4-iso-ブチル

シクロヘキシルアミン、4-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、4-tert-ブチルシクロヘキシルアミン等が例示される。これらは、夫々1種又は2種以上を適宜組み合わせ使用できる。

【0061】

これらのアミンのうちでも、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2-エチルシクロヘキシルアミン、2-n-プロピルシクロヘキシルアミン、2-iso-プロピルシクロヘキシルアミン、2-n-ブチルシクロヘキシルアミン、2-iso-ブチルシクロヘキシルアミン、2-sec-ブチルシクロヘキシルアミン、2-tert-ブチルシクロヘキシルアミンが好ましい。これらは、夫々1種又は2種以上を適宜組み合わせて使用できる。

【0062】

上記一般式(3)で表される脂環式モノアミン成分は、前記一般式(a)で表される構造を有するトランス体、前記一般式(b)で表される構造を有するシス体及びこれら立体異性体の混合物のいずれでもよいが、シス体：トランス体の比率(GLC面積比)が50：50～0：100の範囲が好ましく、特にシス体：トランス体の比率(GLC面積比)が35：65～0：100の範囲が好ましい。

【0063】

ポリオレフィン系樹脂組成物

＜アミド化合物＞

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物における一般式(1)で表されるアミド化合物の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～2重量部が推奨される。この範囲の量で使用するにより、剛性の有意な向上が認められる。なお、5重量部を越える含有量で使用することも可能であるが、該含有量に見合う改善効果が得られにくく、経済的ではない。

【0064】

＜ポリオレフィン系樹脂＞

前記ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂等が例示され、より具体的には、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、エチレン含量50重量%以上、好ましくは70重量%以上のエチレンコポリマー、プロピレンホモポリマー、プロピレン50重量%以上、好ましくは70重量%以上のプロピレンコポリマー、ブテンホモポリマー、ブテン含量50重量%以上、好ましくは70重量%以上のブテンコポリマー、メチルペンテンホモポリマー、メチルペンテン含量50重量%以上、好ましくは70重量%以上のメチルペンテンコポリマー、ポリブタジエン等が例示される。

【0065】

前記コポリマーはランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。これらの樹脂の立体規則性がある場合は、アイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

【0066】

前記コポリマーを構成し得るモノマーとして、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン等の炭素数2～12の α -オレフィン、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプター-2-エン等のビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等が例示できる。

【0067】

かかる重合体を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラー・ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(テトラエチルアルミニウ

ム、ジエチルアルミニウムクロリド等)とを組み合わせる触媒系やメタロセン触媒も使用できる。

【0068】

上記ポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下、「MFR」と略記する。JIS K 7210-1995)は、その適用する成形方法により適宜選択されるが、通常、0.01~200 g/10分、好ましくは0.05~100 g/10分である。

【0069】

＜脂肪族モノカルボン酸金属塩＞

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、必要に応じて、樹脂成形体の剛性を向上させる上で、脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有させることが好ましい。

【0070】

該脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有させる場合、その添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、好ましくは0.005~0.5重量部、より好ましくは0.01~0.3重量部である。

【0071】

かかる脂肪族モノカルボン酸金属塩の添加時期は特に限定されないが、一般には、次の方法で添加するのが好ましい。

【0072】

(a) 予め一般式(1)で表されるアミド化合物、脂肪族モノカルボン酸金属塩、及び必要に応じて他の添加剤(後述のフィラー、ポリオレフィン用改質剤等)をブレンドして混合物を得、得られる混合物とポリオレフィン系樹脂(粉末、顆粒、ペレット等の形態のもの)とをドライブレンドし、得られたドライブレンド物を溶融混練する方法。

【0073】

(b) 溶融混練時に、溶融ポリオレフィン系樹脂組成物に、脂肪族モノカルボン酸金属塩(粉末、顆粒、フレーク等の形態のもの)を添加するか、又は、脂肪族モノカルボン酸金属塩を含有するポリオレフィン樹脂組成物(粉末、顆粒、ペレット等の形態のもの)を添加する方法。

【0074】

これらの中でも、上記(a)の方法が好ましい。

【0075】

本発明にかかる脂肪族モノカルボン酸金属塩は、分子内に1個以上(特に1又は2個)の水酸基を有していてもよい炭素数8~32、好ましくは炭素数10~18の飽和若しくは不飽和脂肪族モノカルボン酸と一価若しくは二価の金属とから得られる脂肪族モノカルボン酸金属塩である。該脂肪族モノカルボン酸金属塩は、通常市販品を用いることができる。或いは、例えば、脂肪族モノカルボン酸と金属又は金属塩化物、金属酸化物若しくは金属水酸化物とを、ポリオレフィン系樹脂中に配合し、ポリオレフィン系樹脂組成物中で当該脂肪族モノカルボン酸金属塩が生成する形態で用いてもよい。

【0076】

上記脂肪族モノカルボン酸としては、具体的には、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコンヌ酸、ヘントリアコンヌ酸、ドトリアコンヌ酸等の飽和モノカルボン酸；オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタコセン酸、ノナコセン酸等の不飽和モノカルボン酸；12-ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸等の水酸基を有する脂肪族モノカルボン酸が例示され、中でも、カプリ

ン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸が推奨される。これらの脂肪族モノカルボン酸は、1種又は2種以上の混合物であってもよい。

【0077】

上記一般式(2)における金属としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期律表第ⅠⅡB族等の一価又は二価の金属が例示され、その中でも、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び亜鉛が好ましい。特に、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛が推奨される。これらの金属は1種又は2種以上の混合物であってもよい。

【0078】

また、耐熱性及び入手容易性の点から、脂肪族モノカルボン酸としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸及び12-ヒドロキシステアリン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の脂肪族モノカルボン酸が好ましい。

【0079】

脂肪族モノカルボン酸一価金属塩の好ましい具体例としては、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ステアリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カリウム、オレイン酸カリウム等が挙げられる。

【0080】

脂肪族モノカルボン酸二価金属塩の好ましい具体例としては、ラウリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、ラウリン酸マグネシウム、ミリスチン酸マグネシウム、パルミチン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛及びオレイン酸亜鉛等が挙げられる。

【0081】

これらの脂肪族モノカルボン酸金属塩は、それぞれ単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

【0082】

好ましい組み合わせとしては、一般式(1)で表されるアミド化合物が1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)及び1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(4-メチルシクロヘキシルアミド)からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、一般式(2)で表される脂肪族モノカルボン酸金属塩がステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム及びステアリン酸亜鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種である組み合わせが特に推奨される。

【0083】

より好ましい組み合わせとして、例えば、

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸ナトリウム、

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド+ステアリン酸カリウム、

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸ナトリウム、

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸カリウム、

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(3-メチルシクロヘキシルアミド)+ステアリン酸ナトリウム、

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸カリウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸ナトリウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸カリウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド + ステアリン酸カルシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド + ステアリン酸マグネシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド + ステアリン酸亜鉛、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸カルシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸マグネシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (2-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸亜鉛、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸カルシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸マグネシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (3-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸亜鉛、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸カルシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸マグネシウム、
1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ (4-メチルシクロヘキシルアミド) + ステアリン酸亜鉛が挙げられる。

【0084】**<フィラー>**

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、フィラーを配合することができる。該フィラーとしては、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉末、アルミナ、シリカ、ケイ藻土、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉末、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、硫化モリブデン等が挙げられる。これらのうちでも、タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土等が好ましい。これらフィラーは、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用できる。

【0085】

前記フィラーを使用する場合、その含有量は、広い範囲から適宜選択できるが、通常、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、0.01～5重量部、特に0.05～3重量部が好ましい。

【0086】**<ポリオレフィン用改質剤>**

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物には、配合可能な添加剤として、必要に応じてポリオレフィン用改質剤を本発明の効果を損なわない範囲で配合してもよい。

【0087】

前記ポリオレフィン用改質剤としては、例えば、ポリオレフィン等衛生協議会編「ポジ

ティブリストの添加剤要覧」(2002年1月)に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には、安定剤(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物等)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾテトラアゾール系化合物等)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物等)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワックス等の脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪酸、炭素数8~22の高級脂肪族アルコール、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の高級脂肪酸アמיד、シリコン油、ロジン誘導体等)、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、可塑剤(ジアルキルフタレート、ジアルキルヘキサヒドロフタレート等)、架橋剤、架橋促進剤、帯電防止剤、難燃剤、分散剤、有機無機の顔料、加工助剤、他の造核剤等の各種添加剤が例示される。その添加量は、本発明の所定の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されない。

【0088】

前記造核剤としては、具体的には、高融点ポリマー、有機カルボン酸またはその金属塩、芳香族スルホン酸塩またはその金属塩、有機リン酸化合物またはその金属塩、ジベンジリデンソルビトールまたはその誘導体、ロジン酸部分金属塩、無機微粒子、イミド類、芳香環を有するアミド類、キナクリドン類、キノン類またはこれらの混合物が挙げられる。

【0089】

ポリオレフィン系樹脂組成物及び成形体の製造法

本発明に係るポリオレフィン系樹脂組成物及び成形体を製造するには、所望のポリオレフィン系樹脂組成物及び成形体を得られれば特に限定されることなく、公知の方法を用いることができる。好ましい製造方法を、ペレットの形成及び本発明の製造法(成形法)の概念図である図1のaを参照して説明すると、次の通りである。

【0090】

<ポリオレフィン系樹脂組成物の製造法>

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物は、典型的には、次の方法で製造される。

【0091】

例えば、ポリオレフィン系樹脂(粉末、フレーク又はペレット等の形態)、一般式(1)で表されるアミド化合物、及び必要に応じて前記脂肪族モノカルボン酸金属塩、フィラー、ポリオレフィン用改質剤等を、慣用の混合機、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等を用いてドライブレンドする。得られるドライブレンド物を、慣用の混練機、例えば、一軸又は二軸の押し出し機等を用いて、本発明で使用する一般式(1)で表されるアミド化合物が溶解する温度以上で熔融混練して熔融混合物を得る(図1の(a1)参照)。

【0092】

この熔融混合物を押し出し、得られたストランドの温度(T)を、降温時の貯蔵弾性率の転移温度(以下、「 T_{sc} 」という。)以下の温度に冷却することにより、該アミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物を得られる(図1の(a2)参照)。図1の(a2)に示されている細線は、繊維状粒子を模式的に表している(図1の他の図においても同じ)。

【0093】

得られるポリオレフィン系樹脂組成物の温度(T)は、 T_{sc} 以下の温度にまで冷却されておれば足り、ポリオレフィン系樹脂自体が固体状態である必要はなく、熔融状態であってもよい。

【0094】

しかし、必要であれば、得られたストランドの温度(T)をポリオレフィン系樹脂の結晶化温度(T_c)以下の温度、例えば室温以下とし、ストランドをカッティングすることにより、該ポリオレフィン系樹脂組成物のペレットを得ることができる(図1の(a3)参照)。こうして得られるペレットにおいては、ポリオレフィン系樹脂の結晶ラメラが一般式(1)で表されるアミド化合物の繊維状粒子を起点として成長している。図1の(a3)に示

されている波線は、ポリオレフィン系樹脂の結晶ラメラを模式的に示している（図1の他の図においても同じ）。

【0095】

本発明において、上記の降温時の貯蔵弾性率の転移温度（ T_{sc} ）及び昇温時の貯蔵弾性率転移温度（以下「 T_{sh} 」という）は、次のように定義される。

【0096】

本発明で使用する一般式（1）で表されるアミド化合物は、ポリオレフィン系樹脂中で熱可逆性の繊維状粒子により形成される網目構造を形成する。本発明に係る貯蔵弾性率は、このアミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造の形成に起因している。該アミド化合物を含む熔融ポリオレフィン系樹脂の貯蔵弾性率（ G' ）は温度に対して、非連続的に変化する。その一例を図2に模式的に示す。

【0097】

図2の破線で示すように、降温時に繊維状粒子により形成される網目構造の形成に由来して該アミド化合物を含む熔融ポリオレフィン系樹脂の貯蔵弾性率（ G' ）が非連続的に変化（上昇）するが、その変化率が最大となる温度を T_{sc} と定義する。また、図2の実線で示すように、昇温時に該アミド化合物の繊維状粒子の溶解による網目構造の消失に起因して G' が変化（低下）するが、その変化率が最大となる温度を T_{sh} と定義する。

【0098】

前記貯蔵弾性率が転移する温度 T_{sc} 及び T_{sh} は、本質的にポリオレフィン系樹脂及び一般式（1）で表されるアミド化合物からなるポリオレフィン系樹脂組成物において測定された値である。また、該ポリオレフィン系樹脂組成物に、一般に使用される公知のフェノール系酸化防止剤を添加しても、 T_{sc} 及び T_{sh} の変化はほとんど認められない。

【0099】

この T_{sc} 及び T_{sh} は、レオメーターを用いて動的粘弾性を測定することにより得られる。測定法の詳細は、後述の実施例の項に記載している通りである。

【0100】

これにより、図2に示すような昇温時のカーブ（実線）及び降温時のカーブ（破線）が得られ、これらカーブを微分型に変換すると、図3に示すようにピークが現れるので、これらピークを示す温度をそれぞれ T_{sh} 及び T_{sc} とする。

【0101】

T_{sh} 及び T_{sc} は、上記方法により、容易に測定できる。 T_{sh} 及び T_{sc} は、使用する一般式（1）で表されるアミド化合物の種類及び使用量等により変わり得る。例えば、 T_{sh} 及び T_{sc} は、該アミド化合物の含有量が高いほど、又は該アミド化合物の立体異性体であるトランス体の比率が高いほど、高温側へシフトする。

【0102】

従って、ペレットを製造する前に、或いは、成形体を実際に製造する前に、使用するポリオレフィン樹脂及び一般式（1）で表されるアミド化合物からなるポリオレフィン系樹脂組成物を試験的に調製し、当該樹脂組成物について T_{sh} 及び T_{sc} を測定しておき、こうして測定された T_{sh} 及び T_{sc} に従って、実際のペレットの製造時又は成形体の製造時の温度条件を調整すればよい。

【0103】

<ポリオレフィン系樹脂成形体の製造法（成形法）>

本発明に係る製造方法（成形方法）の好ましい実施形態としては、例えば、次の（1）～（3）の工程を採用するものが例示できる。以下、これらの工程について、図1のaを参照して説明する。なお、図1では、射出工程を含む成形法について記載しているが、以下の記載では押出工程を含む成形法についても併せて説明する。

【0104】

（1）まず、図1の(a1)に示すように、熔融ポリオレフィン系樹脂に、一般式（1）で表されるアミド化合物の少なくとも1種を、可能な限り均一に溶解する。この時の樹脂温度（ T ）は、例えば、ポリプロピレン系樹脂の場合には160～300℃が挙げられる。

【0105】

(2) 次に、図1の(a2)に示すように、当該ポリオレフィン系樹脂組成物を、降温時の貯蔵弾性率の転移温度 T_{sc} 以下の樹脂温度まで冷却して、該アミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造が形成される。

【0106】

T_{sc} は、該アミド化合物の含有量が高いほど、又は該アミド化合物の立体異性体であるトランス体の比率が高いほど、高温側へシフトする。

【0107】

必要であれば、図1の(a3)に示すように、更に樹脂温度(T)をポリオレフィン系樹脂の結晶化温度(T_c)以下の温度に下げて、該溶融ポリオレフィン樹脂組成物中のポリオレフィン樹脂を結晶化させ、ペレットとすることもできる。この時、ペレット中には、一般式(1)で表されるアミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造が保持されている。

【0108】

(3) 本発明において、射出工程を含む成形方法を採用する場合、該アミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物(図1の(a2)の状態のもの)を、一旦ペレット(図1の(a3)の状態のもの)とし、得られたペレットを射出成形機1のホッパー2から導入する。次いで、図1の(a4)に示すように、特定の温度条件下、上記網目構造を保ったままの状態、射出工程を行う。これにより、図1の(a5)に示すように、射出の際に生じる剪断力、特に射出成形機1のノズル4内での流れ及び金型3内での流れにより生じる剪断力により、一般式(1)で表されるアミド化合物の網目構造を構成する微小な繊維状粒子が配向される。

【0109】

他方、押出工程を含む成形方法を採用する場合、一般式(1)で表されるアミド化合物の繊維状粒子により形成される網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物(図1の(a2)の状態のもの)を、ペレットにすることなくそのまま、特定の温度条件下、上記網目構造を保ったままの状態、押出工程を含む成形法に供する。或いは、該網目構造を含むポリオレフィン系樹脂組成物(図1の(a2)の状態のもの)を、図1の(a3)に示すように一旦ペレットにし、該ペレットを、特定の温度条件下、上記網目構造を保ったままの状態、押出工程を含む成形法に供する。これにより、押出の際に生じる剪断力により、一般式(1)で表されるアミド化合物の網目構造を構成する微小な繊維状粒子が配向される。

【0110】

これら成形法において採用する上記特定の温度条件は、樹脂温度(T)を、ポリオレフィン系樹脂の溶融温度(T_m)以上であって、且つ、当該ポリオレフィン系樹脂組成物の昇温時の貯蔵弾性率の転移温度 T_{sh} 以下の樹脂温度の範囲に調整するものである(即ち、 $T_m \leq T \leq T_{sh}$)。なお、 T_{sh} も、該アミド化合物の含有量が高いほど、又は該アミド化合物の立体異性体であるトランス体の比率が高いほど、高温側へシフトする。

【0111】

上記特定の温度条件としては、例えば、ポリプロピレン樹脂組成物を射出工程又は押し出し工程を含む成形方法により成形する場合、樹脂温度(T)を、好ましくは $160 \sim 230^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $170 \sim 220^\circ\text{C}$ とする温度条件が挙げられる。しかしながら、この温度範囲外であっても、樹脂温度 T が、 $T_m \leq T \leq T_{sh}$ の条件を満たす限り、本発明の目的を達成することができる。

【0112】

(4) こうして射出工程を含む成形法で金型に到達した溶融ポリオレフィン樹脂組成物は、金型により冷却され、一般式(1)で表されるアミド化合物の網目構造を構成する微小な繊維状粒子が、樹脂の流れ方向に配向された状態に保持される(図1の(a6)参照)。

【0113】

同様に、押出工程を含む成形法でチルロールに到達した溶融ポリオレフィン樹脂組成物は、チルロールにより冷却され、一般式(1)で表されるアミド化合物の網目構造を構成

する微小な繊維状粒子が、樹脂の流れ方向に配向された状態に保持される。

【0114】

(5) 次いで、図1の(a6)に示す一般式(1)で表されるアミド化合物の網目構造を構成する微小な繊維状粒子が配向された状態にある樹脂組成物を、更にポリオレフィン系樹脂の結晶化温度(T_c)以下に下げることにより、ポリオレフィン系樹脂の結晶化が起こる。その際に、繊維状粒子が配向しているので、結晶化したポリオレフィン系樹脂の結晶ラメラも配向した状態となる(図1の(a7)参照)。押出工程を含む成形法の場合も同様である。

【0115】

この時、設定される金型温度又はチルロール温度としては、ポリオレフィン系樹脂の結晶化温度 T_c 以下の温度であることが必要であり、例えば、 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

【0116】

その結果、本発明の製造法により得られる成形体は、ポリオレフィン系樹脂の結晶ラメラが配向しているという特徴を有する。

【0117】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成形成方法は、射出工程又は押し出し工程を含む全ての成形方法に広く適応できる。具体的には、射出成形又は押し出し成形又は射出ブロー成形又は射出押出ブロー成形又は射出圧縮成形又は押し出しブロー成形、押し出しサーモフォーム成形又は溶融紡糸による繊維の製造などが挙げられる。

【0118】

このように、本発明の成形法は、一般式(1)で表されるアミド化合物が、上記特定温度条件で網目構造を形成することを利用し、該網目構造を残した状態で(即ち、該網目構造を構成する繊維状粒子が溶解又は溶融しない温度で)、成形を行うことにより、該網目構造を構成する繊維状粒子を配向させ、ポリオレフィン系樹脂を配向結晶化させるものである。

【0119】

これに対して、上記の成形工程(3)において、本発明の条件を採用することなく、例えば、樹脂温度 T を T_{sh} よりも高い温度に設定して成形すると、図1の(b4)及び(b5)に示すように、繊維状粒子が溶融又は溶解し、網目構造が消失した状態で成形することとなる。

【0120】

その結果、射出工程又は押し出し工程後に、図1の(b6)及び(b7)に示すように、溶融ポリオレフィン系樹脂組成物は網目構造が消失した状態で金型又はチルロールに到達し、そこで、溶融ポリオレフィン樹脂を降温時の貯蔵弾性率の転移温度 T_{sc} 以下に冷却することによって初めて網目構造が形成されるが、その際に射出又は押出工程を経るので、網目構造は若干配向するが、その程度は低い。

【0121】

このように、繊維状粒子の配向の程度が低いので、図1の(b8)に示すように、冷却温度をポリオレフィン系樹脂組成物の結晶化温度 T_c 以下に下げて成形体を得ても、得られる成形体においてはポリオレフィン系樹脂の結晶ラメラの配向度は低い(後述の比較例1～12参照)。

【0122】

ポリオレフィン系樹脂成形体

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の成形方法より、その成形時に、上記一般式(1)で表されるアミド化合物からなる網目構造を構成する繊維状粒子を起点としてポリオレフィン系樹脂が結晶化する。よって、本発明の成形方法により得られるポリオレフィン系樹脂成形体は、上記一般式(1)で表されるアミド化合物を含み、且つ、配向したポリオレフィン系樹脂結晶を含んでいるという特徴を有する。該アミド化合物は、本発明の成形中に、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部、より好ましくは0.05～2重量部の量で含まれている。

【0123】

かくして得られた本発明のポリオレフィン系樹脂成形体は、従来の結晶核剤を配合してなるポリオレフィン系樹脂組成物が用いられてきたと同様の分野において適用され、具体的には、具類；放射線等により滅菌される食品・植物等の包装物；衣料ケースや衣料保存用コンテナ等の各種ケース類；食品を熱充填するためのカップ、レトルト食品の包装容器；電子レンジ用容器；ジュース、茶等の飲料用、化粧品用、シャンプー用等の缶、ビン等の容器；味噌、醤油等の調味料用容器及びキャップ；水、米、パン、漬物等の食品用ケース及び容器；冷蔵庫用ケース等の雑貨；文具；電気・機械部品；自動車用部品等の素材として使用できる。

【0124】

なかでも、高い剛性が要求される自動車バンパー、ハンドルなどの自動車部品、電化製品の構造部用材料、ビール瓶などの輸送用の箱及び農水産物の収穫コンテナ、機械部品、化学装置の部品、ライニングなどの分野が好適である。

【0125】

また、本発明の成形方法により得られるポリオレフィン系樹脂成形体、特に、汎用されているエチレン-プロピレンランダム共重合体（特にエチレン含量2～4重量%程度であって、残部がプロピレンであるもの）と一般式(1)で表されるアミド化合物を用い、本発明の製造法（成形法）に従って得られる成形体は、広角X線回折により求められる(040)反射強度と(110)反射強度との比で表される配向度が2以上であり、有意に高い剛性を有する。

【0126】

上記の配向度は、ポリオレフィン系樹脂成形体内部においてポリオレフィン結晶のb軸が射出成形体表面に対して垂直な方向へ配向している程度を表す指標である。その測定法は、次の通りである。

【0127】

通常の対称反射X線回折法により、射出成形体試料表面に対して入射するX線の入射角 θ と回折線検出角 2θ が $\theta-2\theta$ の関係を保って回転する集中光学系でX線回折強度を測定する。次いで、得られたX線回折強度曲線を非晶質ハローと各結晶質ピークとにピーク分離を行ない、ポリプロピレン結晶からの(110)面反射(2θ =約13.9度)と(040)面反射(2θ =約16.6度)のピーク強度の比より下記(F)式で配向度が求められる：

$$\text{配向度} = I_{(040)} / I_{(110)} \quad (F)$$

上記式(F)において、 $I_{(110)}$ は(110)面反射のピーク強度(cps)を示し、 $I_{(040)}$ は(040)面反射のピーク強度(cps)を示す。

【0128】

本発明のポリオレフィン系樹脂組成物の成形方法を適用することにより、ポリオレフィン系樹脂成形体に対して優れた剛性を付与することができる。この特質は、成形品の肉厚を薄くして軽量化を達成することにも役立つ。

【実施例】

【0129】

以下、実施例及び比較例を揚げ、本発明を詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また、いくつかの典型的なアミド化合物の製造例を製造例1～4に掲げる。

【0130】

尚、アミド化合物についてのトランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基の含量、ポリオレフィン系樹脂組成物の貯蔵弾性率の転移温度、得られた成形体の特性は、以下の方法により測定し、評価した。

【0131】

1) トランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基の含量 (Ctrans)

FT-IR (商品名「Spectrum One」、パーキンエルマー社製) を用いて

、3400から3100 cm^{-1} に現れるN-H伸縮振動の吸収帯について、トランス構造として存在する第二級アミドの吸収帯とシス構造として存在する第二級アミドの吸収帯の吸光度比から、下記の式に従って、トランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基の含量 (Ctrans) を求めた。

【0132】

$$C_{\text{trans}} (\%) = [A_{\text{trans}} / (A_{\text{trans}} + A_{\text{cis}})] \times 100 \quad (\text{E})$$

[式中、

Atransは、前記一般式 (a) で表されるトランス-アルキルシクロヘキシルアミン残基のFT-IR法で測定されるN-H伸縮振動吸収帯の吸光度を示し、

Acisは、前記一般式 (b) で表されるシス-2-アルキルシクロヘキシルアミン残基のFT-IR法で測定されるN-H伸縮振動吸収帯の吸光度を示す。]

【0133】

2) 貯蔵弾性率 (G') の転移温度 (°C)

動的粘弾性試験機 ((株) レオロジ社製: MR-500 ソリキッドメータ (機種名)) を用いて、下記のポリプロピレン樹脂組成物の貯蔵弾性率の温度依存性曲線を作製した。該温度依存性曲線の微分曲線のピークトップから、Tsc及びTshを求めた。貯蔵弾性率の測定条件は次の通りである:

測定治具: パラレルプレート (直径20 mm)

周波数: 0.5 Hz

歪角: 0.5度

温度設定:

(I) Tsc: 降温時の貯蔵弾性率の転移温度: 250°Cで1分間保持した後、降温速度を5°C/分で、150°Cまで降温させて測定した

(II) Tsh: 昇温時の貯蔵弾性率の転移温度: 降温過程における貯蔵弾性率の測定終了後、その状態から昇温速度5°C/分で250°Cまで昇温させて測定した。

【0134】

昇温時及び降温時の貯蔵弾性率の転移温度測定用ポリプロピレン樹脂組成物は、下記の組成で後述の各実施例及び比較例の混練温度 (表1及び表2参照) にてペレット化して調製した。

・ポリプロピレン樹脂 : 100重量部

・アミド化合物 : 指定重量部 (表1及び表2に記載)

・テトラキスメチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製: Irganox 1010 (商品名)) : 0.05重量部。

【0135】

3) 曲げ弾性率 (MPa)

インストロン万能試験機を用いて、JIS K 7203-1982に準じて、ポリオレフィン系樹脂成形体の曲げ弾性率 (MPa) を測定した。尚、試験温度は25°C、試験速度は10 mm/分とした。曲げ弾性率の値が大きいほど剛性に優れている。

【0136】

4) X線回折測定

X線回折装置 (理学電機社製: RINT2000 (機種名)) を用いて、長さ90 mm、幅10 mm、高さ4 mmの試験片を用いてX線回折を測定した。配向度は、下記の式より算出した。尚、X線の入射方向は、試験片中央部をThrough方向 (図4参照) から行った。X線回折測定条件:

X線ビーム: Cu K α

X線管球: Cu

管電圧: 40 kV, 管電流: 100 mA

X線入射角 (θ): $\theta - 2\theta$ 連動

測定角度 (2θ) 範囲: 5~30度

スキャンスピード: 4度/分。

【0137】

5) 配向度

上記で得られたX線回折強度曲線を非晶質ハローと各結晶質ピークとにピーク分離を行ない、ポリプロピレン結晶からの(110)面反射(2θ =約13.9度)と(040)面反射(2θ =約16.6度)のピーク強度の比から下記の式(F)を用いて配向度を求めた。

【0138】

$$\text{配向度} = I_{(040)} / I_{(110)} \quad (F)$$

[式中、 $I_{(110)}$ は(110)面反射のピーク強度(cps)を表し、 $I_{(040)}$ は(040)面反射のピーク強度(cps)を表す。]

配向度の値が大きいほど、ポリオレフィンの結晶が配向の度合いが大きい。

【0139】

製造例1

攪拌機、温度計、冷却管及びガス導入口を備えた500mlの4ツ口フラスコに、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸(以下、「PTC」という。)9.7g(0.055モル)とN-メチル-2-ピロリドン100gを秤取り、窒素雰囲気下、室温にて攪拌しながらPTCを完全溶解させた。次に、2-メチルシクロヘキシルアミン(トランス体:シス体=100:0(GLC面積比))20.5g(0.18モル)、亜リン酸トリフェニル56.3g(0.18モル)、ピリジン14.4g(0.18モル)及びN-メチル-2-ピロリドン50gを加え、窒素雰囲気下、攪拌しながら100℃で4時間反応を行った。冷却後、反応溶液をイソプロピルアルコール500mlと水500mlとの混合液中にゆっくり注ぎ込み、約40℃で1時間攪拌後、析出した白色沈殿物を濾別した。更に、得られた白色固体を約40℃のイソプロピルアルコール500mlで2回洗浄した後、100℃、133Paにて6時間減圧乾燥した。

【0140】

得られた乾燥物を乳鉢で粉碎し、目開き106 μ mの標準篩い(JIS Z-8801規格)に通して、該アミド化合物を構成するアルキルシクロヘキシルアミン残基(特に、2-メチルシクロヘキシルアミン残基)の立体異性構造におけるトランス構造の含量(以下単に「Ctrans」という)が100%の1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)(以下、「PTC-2MeCHA(100)」という。)20.3g(収率80%)を得た。

【0141】

製造例2

2-メチルシクロヘキシルアミン(トランス体:シス体=100:0(GLC面積比))に代えて2-メチルシクロヘキシルアミン(トランス体:シス体=74:26(GLC面積比))を用いた以外は製造例1と同様に行い、Ctransが74%の1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)(以下、「PTC-2MeCHA(74)」という。)18.8g(収率74%)を得た。

【0142】

製造例3

2-メチルシクロヘキシルアミン(トランス体:シス体=100:0(GLC面積比))に代えて2-メチルシクロヘキシルアミン(トランス体:シス体=50:50(GLC面積比))を用いた以外は製造例1と同様に行い、Ctransが50%の1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリ(2-メチルシクロヘキシルアミド)(以下、「PTC-2MeCHA(50)」という。)18.0g(収率71%)を得た。

【0143】

製造例4

2-メチルシクロヘキシルアミンに代えてシクロヘキシルアミンを用いた以外は製造例1と同様に行い、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド(以下

(以下、「PTC-CHA」と略記する。) 17.3 g (収率75%)を得た。

【0144】

実施例 1

エチレン含量3.0重量%のアイソタクチックランダムポリプロピレン樹脂(MFR=20g/10分、以下、「r-PP」という。)100重量部に対して、PTC-2MeCHA(100)0.2重量部、テトラキスメチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製:IRGANOX1010(商品名))0.05重量部及びテトラス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製:IRGAFOS168(商品名))0.05重量部を秤取り、r-PP100重量部と共にヘンシェルミキサーで1000rpm、5分間ドライブレンドした。

【0145】

次に、前記ドライブレンド物を混練温度260℃(樹脂温度)で一軸押出機(L/D=440mm/20mm)を用いて熔融混練し、押し出されたストランドを水冷し、そのストランドを切断してペレット状ポリオレフィン系樹脂組成物を得た。

【0146】

このペレットを用いて、成形温度220℃(樹脂温度)、金型温度40℃で射出成形して試験片を作製した。

【0147】

この系におけるT_{sc}(℃)及びT_{sh}(℃)並びに試験片の曲げ弾性率(MPa)及び配向度を表1に示した。なお、上記r-PPは、熔融温度(T_m)153℃、結晶化温度(T_c)115℃を有していた。

【0148】

実施例 2

PTC-2MeCHA(100)に代えてPTC-2MeCHA(74)を用いて、混練温度240℃及び成形温度200℃に変えた以外は実施例1と同様にして試験片を作製した。この系におけるT_{sc}(℃)及びT_{sh}(℃)並びに試験片の曲げ弾性率(MPa)及び配向度を表1に示した。

【0149】

また、実施例2で得られたポリオレフィン系樹脂組成物について測定された昇温時及び降温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線を図5に示し、その微分曲線を図6に示す。図5において、白丸(○)は昇温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線であり、黒丸(●)は降温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線である。同様に、図6において、白丸(○)は昇温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線の微分曲線であり、黒丸(●)は降温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線の微分曲線である。

【0150】

実施例 3

PTC-2MeCHA(74)0.2重量部を0.1重量部及び成形温度を180℃に変えた以外は実施例2と同様にして試験片を作製した。この系におけるT_{sc}(℃)及びT_{sh}(℃)並びに試験片の曲げ弾性率(MPa)及び配向度を表1に示した。

【0151】

実施例 4

PTC-2MeCHA(100)に代えてPTC-2MeCHA(50)を用いて、混練温度240℃及び成形温度180℃に変えた以外は実施例1と同様にして試験片を作製した。この系におけるT_{sc}(℃)及びT_{sh}(℃)並びに試験片の曲げ弾性率(MPa)及び配向度を表1に示した。

【0152】

実施例 5

PTC-2MeCHA(100)に代えてPTC-CHAを用いて、混練温度240℃及び成形温度180℃に変えた以外は実施例1と同様にして試験片を作製した。この系に

における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0153】

実施例 6

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸カルシウム 0.05 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0154】

実施例 7

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸カルシウム 0.05 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0155】

実施例 8

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸カルシウム 0.05 量部及びハイドロタルサイト 0.05 重量部 (協和化学工業社製; DTH-4A (商品名)) を用いた以外は実施例 2 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0156】

実施例 9

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸亜鉛 0.05 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0157】

実施例 10

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸マグネシウム 0.05 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0158】

実施例 11

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を用いた以外は実施例 2 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0159】

実施例 12

ドライブレンド時に、さらにステアリン酸カルシウム 0.05 重量部を用いた以外は実施例 5 と同様にして試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 1 に示した。

【0160】

比較例 1

実施例 1 で調製したペレットを用いて、成形温度 260°C (樹脂温度)、金型温度 40°C で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0161】

比較例 2

実施例 2 で調製したペレットを用いて、成形温度 240°C (樹脂温度)、金型温度 40°C で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (°C) 及び T_{sh} (°C) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0162】

比較例 3

実施例 3 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0163】

比較例 4

実施例 4 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0164】

比較例 5

実施例 5 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0165】

比較例 6

実施例 6 で調製したペレットを用いて、成形温度 260℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0166】

比較例 7

実施例 7 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0167】

比較例 8

実施例 8 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0168】

比較例 9

実施例 9 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0169】

比較例 10

実施例 10 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0170】

比較例 11

実施例 10 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0171】

比較例 12

実施例 11 で調製したペレットを用いて、成形温度 240℃（樹脂温度）、金型温度 40℃ で射出成形して試験片を作製した。この系における T_{sc} (℃) 及び T_{sh} (℃) 並びに試験片の曲げ弾性率 (MPa) 及び配向度を表 2 に示した。

【0172】

【表 1】

表 1

実施例	アミド化合物		脂肪族モノカルボン酸金属塩		フィラー		貯蔵弾性率の転移温度		製造条件		樹脂成形体	
	種	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	種類	Tsc (°C)	Tsh (°C)	混練温度 (°C)	成形温度 (°C)	曲げ弾性率 (MPa)	配向度
1	PTC-2MeCHA (100)		0.2	—	—	—	213	235	260	220	1400	2.4
2	PTC-2MeCHA (74)		0.2	—	—	—	185	211	240	200	1450	2.5
3	PTC-2MeCHA (74)		0.1	—	—	—	168	200	240	180	1460	2.7
4	PTC-2MeCHA (50)		0.2	—	—	—	165	201	240	180	1460	2.8
5	PTC-CHA		0.2	—	—	—	176	189	240	180	1420	2.2
6	PTC-2MeCHA (100)		0.2	StCa	0.05	—	213	235	260	220	1430	2.3
7	PTC-2MeCHA (74)		0.2	StCa	0.05	—	185	211	240	200	1510	2.4
8	PTC-2MeCHA (74)		0.2	StCa	0.05	DHT	185	211	240	200	1500	2.4
9	PTC-2MeCHA (74)		0.2	StZn	0.05	—	185	211	240	200	1460	2.6
10	PTC-2MeCHA (74)		0.2	StMg	0.05	—	185	211	240	200	1470	2.6
11	PTC-2MeCHA (74)		0.2	StCa	0.1	—	185	211	240	200	1500	2.3
12	PTC-CHA		0.2	StCa	0.05	—	176	189	240	180	1460	2.3

注: StCa: ステアリン酸カルシウム StZn: ステアリン酸亜鉛
 StMg: ステアリン酸マグネシウム DHT: ハイドロタルサイト

【0173】

【表 2】

比較例	アミド化合物		脂肪族モノカルボン酸金属塩		フィラー		貯蔵弾性率の転移温度		製造条件		樹脂成形体	
	種	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	種類	添加量 重量部	Tsc (°C)	Tsh (°C)	混練温度 (°C)	成形温度 (°C)	曲げ弾性率 (MPa)	配向度
1	PTC-2MeCHA(100)	0.2	—	—	—	—	213	235	260	260	1330	1.8
2	PTC-2MeCHA(74)	0.2	—	—	—	—	185	211	240	240	1330	1.7
3	PTC-2MeCHA(74)	0.1	—	—	—	—	168	200	240	240	1270	1.6
4	PTC-2MeCHA(50)	0.2	—	—	—	—	165	201	240	240	1320	1.5
5	PTC-CHA	0.2	—	—	—	—	176	189	240	240	1330	1.5
6	PTC-2MeCHA(100)	0.2	StCa	0.05	—	—	213	235	260	260	1330	1.8
7	PTC-2MeCHA(74)	0.2	StCa	0.05	—	—	185	211	240	240	1320	1.7
8	PTC-2MeCHA(74)	0.2	StCa	0.05	DHT	0.05	185	211	240	240	1310	1.8
9	PTC-2MeCHA(74)	0.2	StZn	0.05	—	—	185	211	240	240	1290	1.7
10	PTC-2MeCHA(74)	0.2	StMg	0.05	—	—	185	211	240	240	1310	1.7
11	PTC-2MeCHA(74)	0.2	StCa	0.1	—	—	185	211	240	240	1320	1.6
12	PTC-CHA	0.2	StCa	0.05	—	—	176	189	240	240	1300	1.5

注: StCa: ステアリン酸カルシウム StZn: ステアリン酸亜鉛
 StMg: ステアリン酸マグネシウム DHT: ハイドロタルサイト

表 1 及び表 2 から明らかなように、配向度が 2 未満である成形体に比べて、配向度が 2 以上である成形体は、曲げ弾性率が有意に高いことが判る。このことから、本発明の製造法に従い得られ、ポリプロピレン樹脂の結晶ラメラが配向している成形体は、有意に高い剛性を有することが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 7 4 】

【図 1】 成形体の製造法の各段階におけるポリオレフィン系樹脂組成物の状態を示す概念図である。図 1 において、a は本発明の製造法を示し、b は本発明の成形条件を採用しない場合の製造法を示す。

【図 2】 ポリオレフィン系樹脂と一般式 (1) で表されるアミド化合物とを含む樹脂組成物の昇温時 (実線) 及び降温時 (破線) の貯蔵弾性率の温度依存曲線を模式的に示すグラフである。

【図 3】 図 2 の温度依存曲線の微分曲線を模式的に示すグラフである。

【図 4】 実施例及び比較例で使用した試験片のTHROUGH方向、END方向及びEDGE方向を示す試験片の斜視図である。

【図 5】 実施例 2 で得られたポリオレフィン系樹脂組成物について測定された昇温時及び降温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線を示すグラフである。白丸 (○) は昇温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線であり、黒丸 (●) は降温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線である。

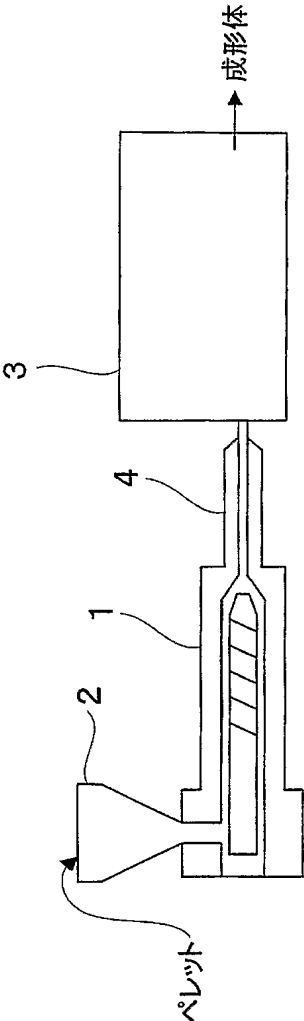
【図 6】 図 5 の温度依存曲線の微分曲線である。白丸 (○) は昇温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線の微分曲線であり、黒丸 (●) は降温時の貯蔵弾性率の温度依存曲線の微分曲線である。

【符号の説明】

【 0 1 7 5 】

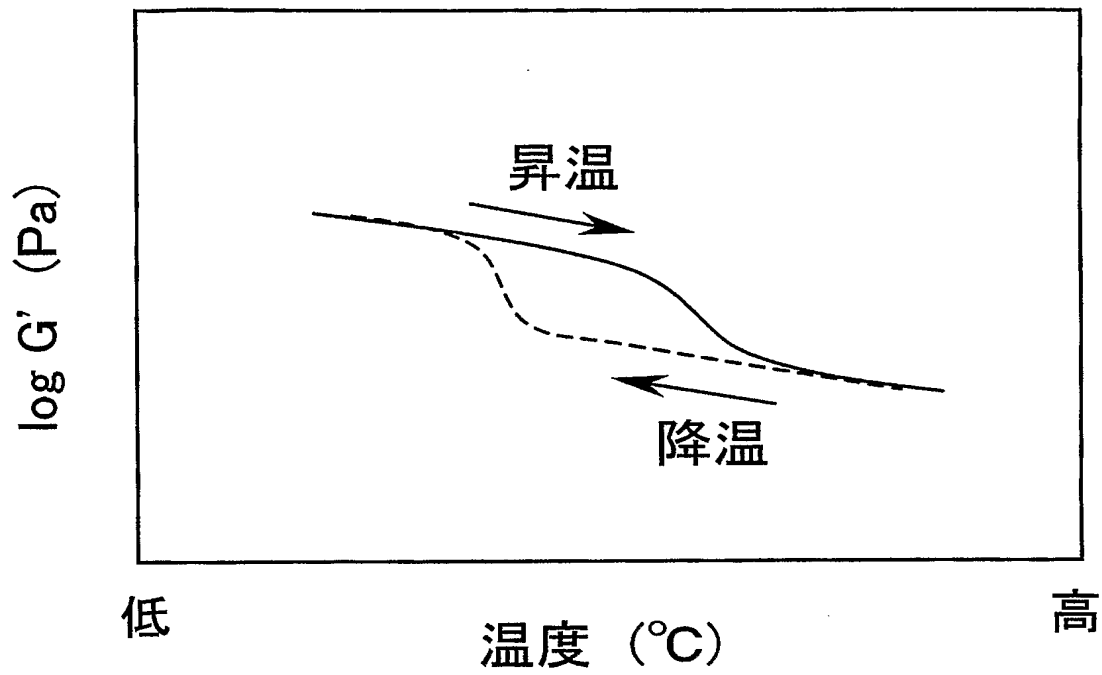
- 1 射出成形機
- 2 ホッパー
- 3 金型
- 4 ノズル

【書類名】 図面
【図 1】

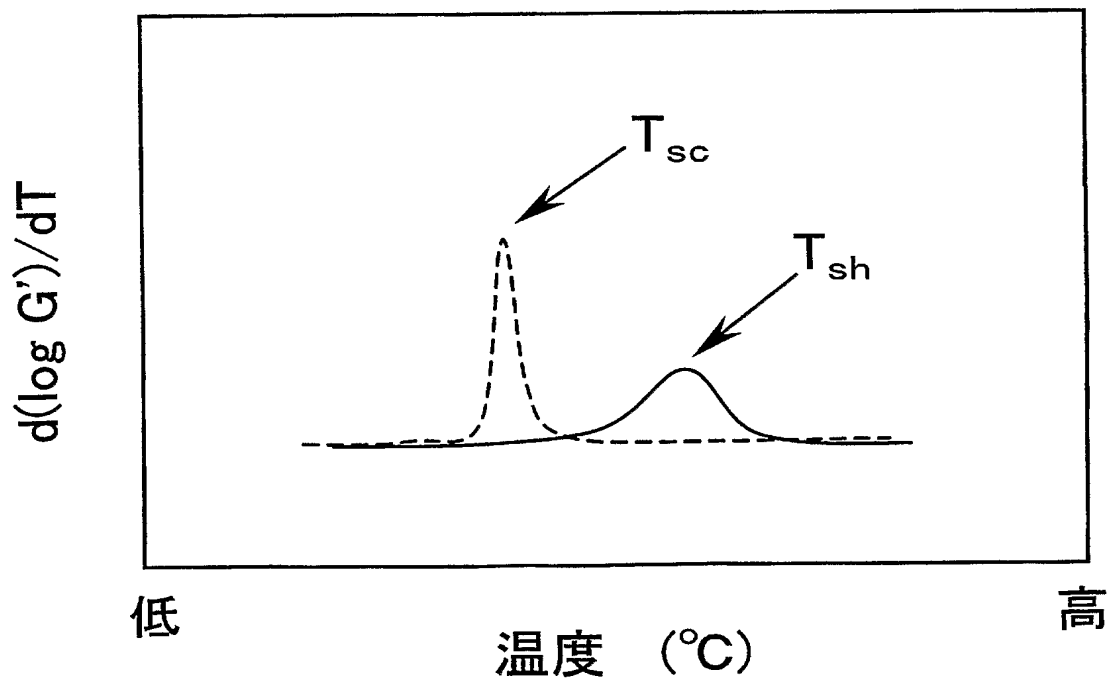


ペレットの製造		ペレット	成形	冷却
a	(a1) 溶解状態	(a2) 網目構造 $T \geq T_{sc}$	(a3) 網目構造 $T \leq T_c$	(a4) 網目構造 $T_m \leq T \leq T_{sh}$
			(a5) 溶解状態 $T_m \leq T \leq T_{sh}$	(a6) 配向状態 $T \leq T_c$
b	(b1) 溶解状態	(b2) 網目構造 $T \leq T_{sc}$	(b3) 網目構造 $T \leq T_c$	(b4) 溶解状態 $T > T_{sh}$
			(b5) 溶解状態 $T > T_{sh}$	(b6) 溶解状態 $T \leq T_{sc}$
				(b7) 網目構造 $T \leq T_{sc}$
				(b8) 網目構造 $T \leq T_c$

【図 2】



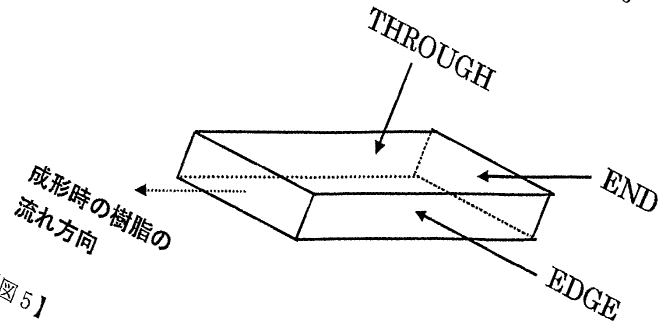
【図 3】





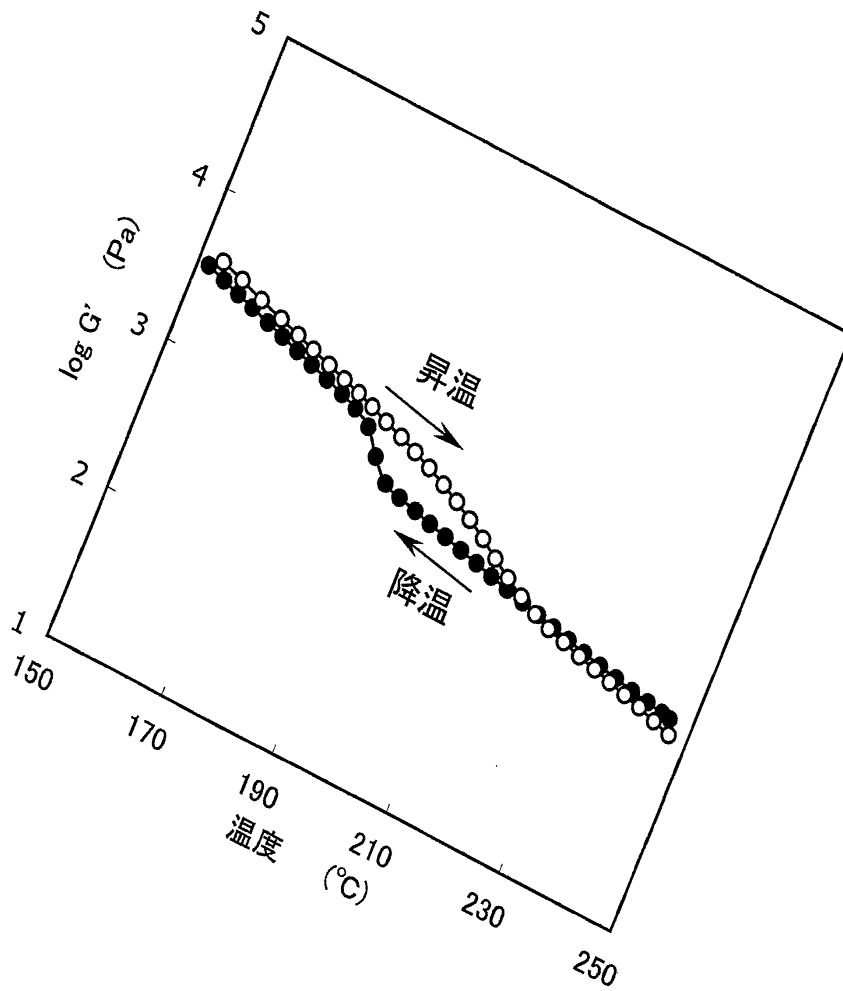
【図4】

特願2004-169266



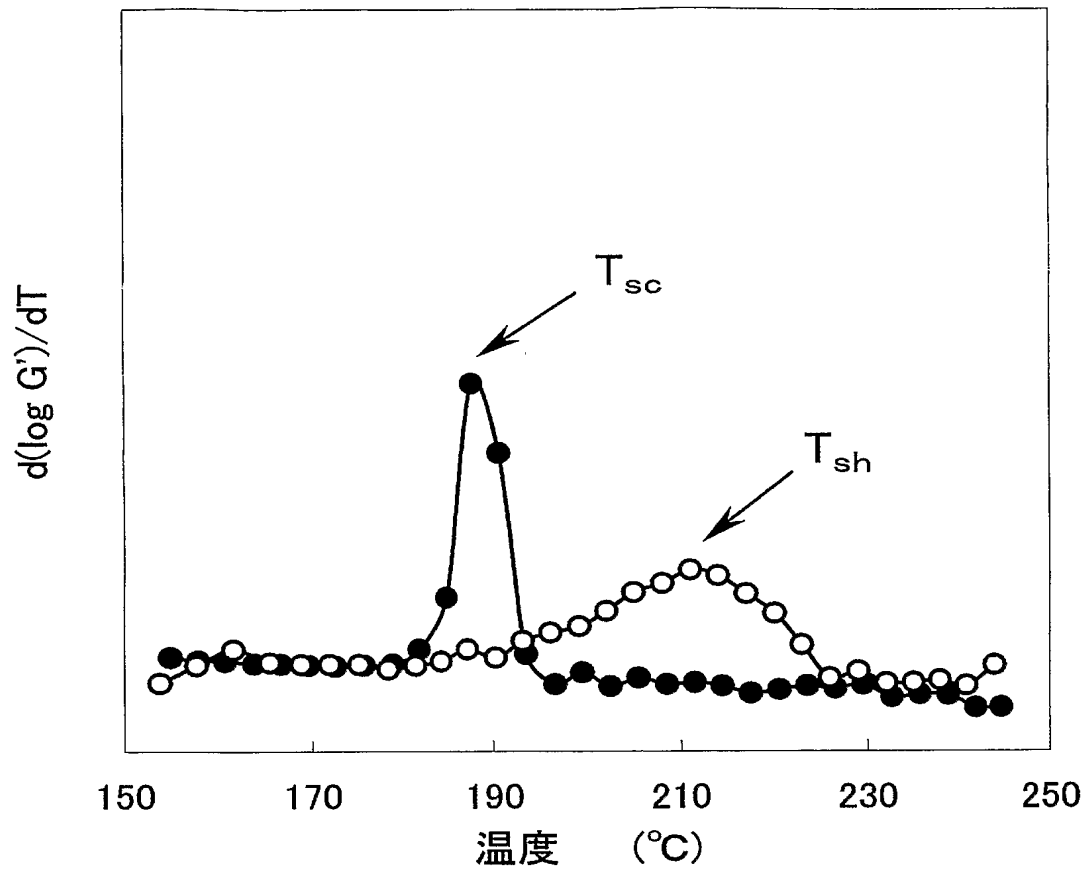
ページ: 3/

【図5】



出証特2005-3006939

【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高い剛性を有するポリオレフィン系樹脂成形体を得るための製造法（成形法）
、及び該成形方法により剛性が向上した樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 一般式（1）

【化1】



〔式中、 R^1 は、1，2，3-プロパントリカルボン酸から全てのカルボキシル基を除いて得られる残基を示し、3個の R^2 は、同一又は相異なって、シクロヘキシル基を示すか又は1個の炭素数1～4のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基を示す。〕

で表される少なくとも1種のアミド化合物の繊維状粒子により形成された網目構造を含む溶融ポリオレフィン系樹脂組成物を、該網目構造を構成する繊維状粒子が溶解又は溶融しない温度条件で、成形する。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 1 6 9 2 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 9 1 2 5 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市伏見区葭島矢倉町 1 3 番地

氏 名

新日本理化株式会社